

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-103700

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B29C 65/02
// B29K105:22
B29L 9:00

(21)Application number : 2001-303368

(71)Applicant : KURARAY CO LTD
TOYO TANSO KK

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : YOSHIKAWA ATSUO
TAKEBAYASHI HITOSHI
HIRAIWA JIRO
TOJO TETSURO

(54) LAMINATE OF FILM AND METAL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate by joining a film useful as electric and electronic materials of a flexible printed wiring board and the like to a metal by raising adhesive strength to the metal while distinguishing characters of excellent moisture proof resistance, gas barrier property, heat resistance, chemical resistance, high dimensional stability and the like inherent in a thermoplastic liquid crystal polymer are retained.

SOLUTION: The laminate comprises a thermoplastic polymer capable of forming a melt phase having optical anisotropy, which is provided by joining the film treated by a mixed gas of fluorine and oxygen to the metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-103700

(P2003-103700A)

(43)公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ド*(参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	N 4 F 1 0 0
B 2 9 C 65/02		B 2 9 C 65/02	4 F 2 1 1
// B 2 9 K 105:22		B 2 9 K 105:22	
B 2 9 L 9:00		B 2 9 L 9:00	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願2001-303368(P2001-303368)	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成13年9月28日(2001.9.28)	(71)出願人	000222842 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号
		(72)発明者	吉川 淳夫 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(74)代理人	100087941 弁理士 杉本 修司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フィルムと金属との積層体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性液晶ポリマーに由来する優れた耐湿性、ガスバリアー性、耐熱性、耐薬品性、高寸法安定性などの特長を保持したままで、金属との接着力を高め、フレキシブルプリント配線板などの電気・電子材料として有用なフィルムと金属とを接合してなる積層体を提供する。

【解決手段】 積層体は、光学的に異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなり、フッ素と酸素の混合ガスによって処理されたフィルムと、金属とを接合してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学的に異方性の熔融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなり、フッ素と酸素の混合ガスによって処理されたフィルムと金属との積層体。

【請求項2】 混合ガスによる処理前に比べ、処理されたフィルム面の単位面積当たりの重量増加が0.1～5.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であるフィルムを使用してなる請求項1記載の積層体。

【請求項3】 混合ガスの組成が、フッ素/酸素=0.01/99.99～1.00/99.00（体積比）である請求項1または2に記載の半導体素子。

【請求項4】 熱可塑性ポリマーの融点が280℃以上である請求項1または2に記載の積層体。

【請求項5】 フィルムの分子配向度（SOR）が1.3以下である請求項1から3のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項6】 金属が銅である請求項1から4のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項7】 光学的に異方性の熔融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなるフィルムを、フッ素と酸素の混合ガスによって処理した後に、金属と接合することからなる積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的に異方性の熔融相を形成し得る熱可塑性ポリマー（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーと略称することがある）からなるフィルムと金属との積層体およびその製造方法に関する。本発明により得られる積層体は、熱可塑性液晶ポリマーに由来する優れた耐湿性、ガスバリアー性、耐熱性、耐薬品性、高寸法安定性などの特長を保持し、しかもフィルムと金属との間の接着力が高く、特にフレキシブルプリント配線板などの電気・電子材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】近年、耐湿性、ガスバリアー性、耐熱性、耐薬品性、高寸法安定性などに優れた特長を有する熱可塑性液晶ポリマーの成型体は、各種技術分野において有用な材料として注目されている。その具体例としては、各種ガス類の気密封止材料、フレキシブルプリント配線基板などの電子回路基板材料、コネクタやソケットなどの電気・電子部品を挙げることができる。なかでも、電子回路基板用途では高速化、小型化、軽量化の要求が強いが、液晶ポリマーは特に高周波領域において誘電率や誘電正接が低く優れた電気特性を有すること、

接着剤を用いずに銅箔などの金属と熱積層できること、および他のポリマーと比較して吸水率が非常に低くて吸湿寸法安定性に優れているので、これらの特長を活かした種々の製品化が急速に進められている。また、液晶ポリマーの電気特性は、ポリイミドなど既存の有機絶縁材と比較して明らかに優れており、特にギガヘルツ帯では高周波用基板として実績のあるテフロン（登録商標：ポリ四フッ化エチレン）基材に匹敵する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、電子回路のファインピッチ化は急速に進展しており、金属配線幅はますます細くなっていることから、電気絶縁材料である熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属との接着力を一層高めることが求められている。

【0004】本発明は、熱可塑性液晶ポリマーのフィルムと金属の積層体において、フィルムと金属との接着力を高めて、フレキシブルプリント配線板などの電気・電子材料として有用な積層体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属との接着力を高める技術について鋭意研究を行った結果、熱可塑性液晶ポリマーからなり、フッ素と酸素の混合ガスで処理したフィルムを使用すれば良好な結果が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】本発明の積層体は、熱可塑性液晶ポリマーからなり、フッ素と酸素の混合ガスによって処理されたフィルムと金属とを接合してなるものである。

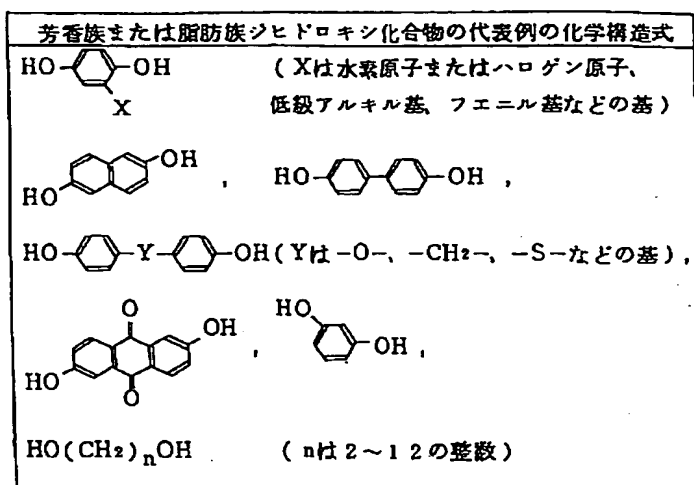
【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーは特に限定されるものではないが、その具体例として、以下に例示する化合物およびその誘導体から導かれる公知のサーモトロピック液晶ポリエステルおよびサーモトロピック液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。但し、光学的に異方性の熔融相を形成し得るポリマーを得るためには、繰返し単位の好適な組み合わせが必要とされることは言うまでもない。また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、滑剤、酸化防止剤などの添加剤が適量配合されていてもよい。

【0008】（1）芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物（代表例は表1参照）

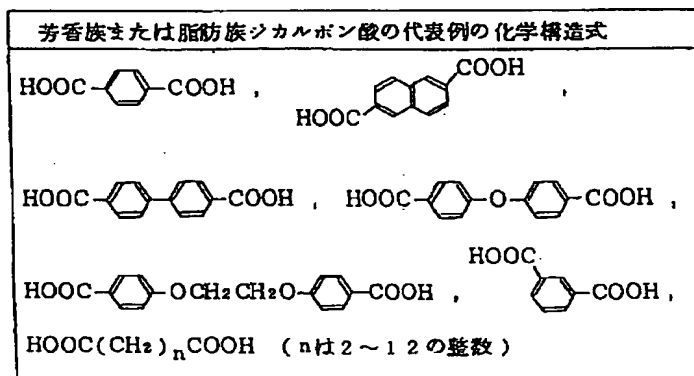
【0009】

【表1】



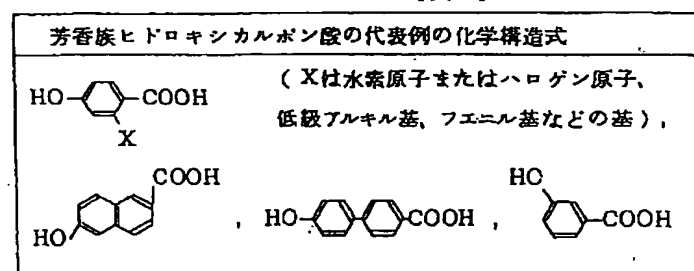
【0010】(2) 芳香族または脂肪族ジカルボン酸
(代表例は表2参照)

*【0011】
*【表2】



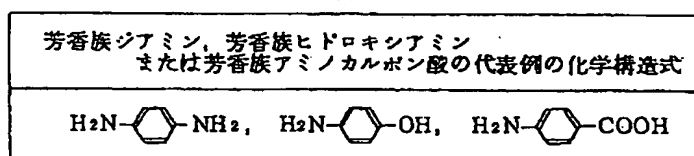
【0012】(3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸 (代表
例は表3参照)

*【0013】
*【表3】



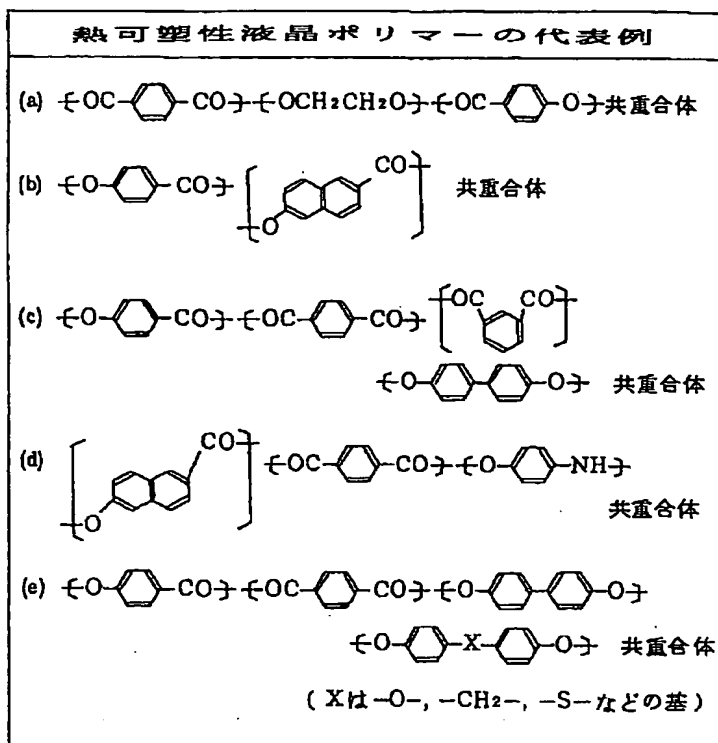
【0014】(4) 芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシ
アミンまたは芳香族アミノカルボン酸 (代表例は表4参
照)

★【0015】
★【表4】



【0016】これらの原料化合物から得られる熱可塑性液晶ポリマーの代表例として表5に示す構造単位を有する共重合体(a)～(e)を挙げることができる。 *

*【0017】
【表5】



【0018】熱可塑性液晶ポリマーフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、厚さ0.5mm以下、より好ましくは厚さ0.1mm以下のフィルムが好適に使用される。

【0019】これらの熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、例えば、熱可塑性液晶ポリマーを押出成形して得られる。任意の押出成形法がこの目的のために使用されるが、周知のTダイ法、インフレーション法等が工業的に有利である。特にインフレーション法は、フィルムのMD方向だけでなくTD方向にも応力が加えられ、MD方向とTD方向との間における機械的性質および熱的性質のバランスのとれたフィルムが得られるので、より好適である。

【0020】さらに詳しく述べると、熱可塑性液晶ポリマーは溶融押出成型時における配向性が高いために、熱可塑性液晶ポリマーから製造されたフィルムの機械的性質および熱的性質の異方性が高くなり易い傾向を有している。すなわち、熱可塑性液晶ポリマーをTダイから溶融押出成形すれば、機械軸方向（以下、MD方向という）にのみ剪断応力または応力が加えられるため、一軸配向フィルムが得られる。この一軸配向フィルムは、MD方向における引張弾性率および機械的強度が高いものの、MD方向に直交する方向（以下、TD方向という）におけるこれらの値が低く、MD方向に切れ目が発生し

易いという欠点があるだけではなく、加熱時の寸法変化率がMD方向とTD方向で異なるため、フィルムが反り返るという欠点を有する。この機械的性質および熱的性質の異方性を改良するためには、液晶ポリマーの溶融押出成形にインフレーション法を好適に採用できる。これを採用すれば、フィルムのMD方向だけでなくTD方向にも応力が加えられるため、MD方向の切れ目が発生しにくい二軸配向フィルムが得られる。また、インフレーション法によれば、MD方向とTD方向との間における機械的性質および熱的性質のバランスのとれたフィルムを得ることもできる。

【0021】熱可塑性液晶ポリマーフィルムのなかでも、分子配向度（SOR）が1.3以下のフィルムは、MD方向とTD方向との間における機械的性質および熱的性質のバランスが良好であるので、より実用性が高い。本発明に用いる熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、その適用分野によって必要とされる分子配向度SORは当然異なるが、SOR \geq 1.5の場合は熱可塑性液晶ポリマー分子の配向の偏りが著しいためにフィルムが硬くなり、かつMD方向に裂け易い。加熱時の反りが無いなどの形態安定性が必要とされる適用分野の場合には、SOR \leq 1.3であることが望ましく、特に加熱時の反りをほとんど無くす必要がある場合には、SOR \leq 1.0であることが望ましい。

【0022】ここで、分子配向度SOR (Segment Orientation Ratio) とは、分子で構成されるセグメントについての分子配向の度合いを与える指標をいい、一般的なMOR (Molecular Orientation Ratio) とは異なり、物体の厚さを考慮した値である。この分子配向度SORは、以下のように算出される。

【0023】まず、周知のマイクロ波分子配向度測定機において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、マイクロ波の進行方向にフィルム面が垂直になるように、マイクロ波共振導波管中に挿入し、該フィルムを透過したマイクロ波の電場強度 (マイクロ波透過強度) が測定される。そして、この測定値に基づいて、次式により、 m 値 (屈折率と称する) が算出される。

$$m = (Z_0 / \Delta z) \times [1 - \nu_{\max} / \nu_0]$$

ただし、 Z_0 は装置定数、 Δz は物体の平均厚、 ν_{\max} はマイクロ波の振動数を変化させたとき、最大のマイクロ波透過強度を与える振動数、 ν_0 は平均厚ゼロのとき (すなわち物体がないとき) の最大マイクロ波透過強度を与える振動数である。

【0024】次に、マイクロ波の振動方向に対する物体の回転角が 0° のとき、つまり、マイクロ波の振動方向と、物体の分子が最もよく配向されている方向であって、最小マイクロ波透過強度を与える方向とが合致しているときの m 値を m_0 、回転角が 90° のときの m 値を m_{90} として、分子配向度SORは m_0/m_{90} により算出される。

【0025】本発明において使用される熱可塑性液晶ポリマーの融点は、所望の耐熱性および加工性を有するフィルムを得るために、約 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲内が好ましく、約 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲内であることがより好ましい。なかでも、より高い耐熱性を要求される分野での利用を想定する場合には約 280°C 以上の融点を有する熱可塑性液晶ポリマーが好適に用いられる。

【0026】そして本発明では、以上の熱可塑性液晶ポリマーからなるフィルムを、フッ素と酸素の混合ガスで処理してなるフィルムを使用する。混合ガスにおけるフッ素の濃度は $0.01 \sim 1.00$ 体積%、酸素の濃度は $99.00 \sim 99.99$ 体積%の範囲から選ばれるが、フッ素の濃度を精度良く制御する目的においては、 $0.10 \sim 1.00$ 体積%、酸素の濃度は $99.00 \sim 99.90$ 体積%の範囲が好ましい。混合ガスによる処理は、通常 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲の温度、また、通常数秒～数分、好ましくは10秒～1分の範囲の時間で実施される。

【0027】混合ガスによる処理は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの片面または両面に混合ガスを接触させることによって実施される。本発明においては、混合ガスによる処理前に比べ、処理されたフィルム面の単位面積当たりの重量増加が $0.1 \sim 5.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であるフィルムを使用することが好ましい。重量増加が上記の範囲内であるフィルムは、金属との接着力が充分に高め

られている。

【0028】混合ガスによる処理は、密閉された反応容器中に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを導入し、容器内を排気した後、フッ素と酸素の混合ガスを導入するバッチ式処理方法、あるいは予めフッ素と酸素の混合ガスで反応容器内を置換した後、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを通過させて接触させる連続式処理方法などが挙げられる。

【0029】そして、本発明では、以上のようにフッ素と酸素の混合ガスによって処理された熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属を接合して積層体とする。その接合にあたっては、フィルムの表面に金属を熱圧着するいわゆるラミネート法のほか、スパッタリング、イオンプレーティング、蒸着などの乾式法、電気めっき、無電解めっきなどの湿式法を採用することができるし、これら乾式法と湿式法を併用してもよい。

【0030】金属の種類は特に制限されるものではなく、銅、金、銀、鉄、すず、鉛、ニッケル、アルミニウムなどを例示することができるが、導電性及び経済性の観点から銅が好適に用いられる。金属の厚さは、特に制限されるものではないが、 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0031】また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの表面に接着剤を介して金属を接合することもできる。このとき、接着剤としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどの熱可塑性樹脂、ウレタン系、アクリル系、ゴム系などの粘着性樹脂が好適に用いられる。フッ素と酸素の混合ガスによって処理した後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、上記各樹脂との接着力も高められているので、これらの樹脂を介してフィルムと金属との接着力をより強化できる。

【0032】本発明の積層体の層構成は、特に制限されるものではなく、例えば、フッ素と酸素の混合ガスによって処理された後のフィルムと金属が1層ずつ積層されてなる2層構造体、金属の両面にフィルムが積層されてなる3層構造体、フィルムの両面に金属が積層されてなる3層構造体、複数の金属と複数のフィルムとが交互に積層されてなる多層構造体などのいずれであってもよい。本発明の積層構造体は、フレキシブルプリント配線基板等の電気・電子材料として有用であるが、その他、例えば、屋外貯蔵タンク等の用途にも好適である。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと接着剤または金属との接着力、および熱可塑性液晶ポリマーの融点は以下の方法により測定した。

【0034】接着力

JIS C 6471に準じ、90°剥離試験を行った。すなわち、幅10mmの剥離試験片の片面を両面接着シートで支持板に接着固定し、反対面の金属箔を速度50mm/分で支持板に対して垂直に引張り、剥離強度を測定した。

【0035】融点

示差走査熱量計を用いて、供試フィルムを20℃/分の速度で昇温して完全に熔融させた後、熔融物を50℃/分の速度で50℃まで急冷し、再び20℃/分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピーク温度を測定した。

【0036】参考例1

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物で、融点が283℃である熱可塑性液晶ポリマーを熔融押出し、インフレーション成形法により膜厚が50μm、分子配向度SORが1.02のフィルムを得た。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをフィルムAとする。

【0037】参考例2

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物で、融点が330℃である熱可塑性液晶ポリマーを熔融押出し、インフレーション成形法により膜厚が25μm、分子配向度SORが1.01のフィルムを得た。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをフィルムBとする。

【0038】実施例1

参考例1で得たフィルムAを、フィルムの両面が処理されるようにニッケルメッシュ上に乗せてステンレス製反応容器内に入れ、真空排気後、フッ素と酸素の混合ガス〔フッ素/酸素=0.3/99.7(体積比)〕を導入して101.3kPa(760Torr)とした。室温で40秒反応後、混合ガスを真空排気し、反応容器を窒素で置換した後、フィルムを取り出した。このフィルムを温度25℃、相対湿度60%の雰囲気中で3日間養生したところ、処理されたフィルム面の単位面積当たりの重量増加は0.5μg/cm²であった。このフィルムをフィルムCとする。

【0039】次に、上記で得られたフィルムCの両面に厚さ18μmの電解銅箔を配置し、真空熱プレス機を用いて、温度290℃、圧力30kg/cm²、時間10分の条件で熱圧着して、銅張り積層板を得た。得られた銅張り積層板の剥離強度を表6に示す。

【0040】実施例2

参考例2で得たフィルムBを、フィルムの両面が処理されるようにニッケルメッシュ上に乗せてステンレス製反応容器内に入れ、真空排気後、フッ素と酸素の混合ガス〔フッ素/酸素=0.8/99.2(体積比)〕を導入して101.3kPa(760Torr)とした。室温で20秒反応後、混合ガスを真空排気し、反応容器を窒素で置換した後、フィルムを取り出した。このフィルムを温度25℃、相対湿度60%の雰囲気中で3日間養生したところ、処理されたフィルム面の単位面積当たりの重量増加は0.8μg/cm²で

あった。このフィルムをフィルムDとする。

【0041】次に、上記で得られたフィルムDの両面にビスマレイミドトリアジン樹脂のワニスを塗布し、乾燥後の厚さが15μmの半硬化状態の接着剤層を形成した。その後、接着剤層付き液晶ポリマーフィルムの両面に厚さ18μmの圧延銅箔を配置し、真空熱プレス機を用いて、温度340℃、圧力30kg/cm²、時間10分の条件で熱圧着して、銅張り積層板を得た。得られた銅張り積層板の剥離強度を表6に示す。

10 【0042】実施例3

実施例2で作製したフィルムDをめっき処理のための塩化すず溶液および塩化パラジウム溶液に順次浸漬させた後、厚さ10μmの無電解銅めっき層を形成して、銅張り積層板を得た。得られた銅張り積層板の剥離強度を表6に示す。

【0043】比較例1

参考例1で得たフィルムAを用い、混合ガスによる処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして、銅張り積層板を得た。得られた銅張り積層板の剥離強度を表6に示す。

20 【0044】比較例2

参考例2で得たフィルムBを用い、混合ガスによる処理を行わなかったこと以外は実施例2と同様にして、銅張り積層板を得た。得られた銅張り積層板の剥離強度を表6に示す。

【0045】比較例3

参考例1で得たフィルムAを用い、混合ガスによる処理を行わなかったこと以外は実施例3と同様にして、銅張り積層板を得た。得られた銅張り積層板の剥離強度を表6に示す。

30 【0046】

【表6】

	接着力 (kg/cm)
実施例1	1.2
実施例2	1.1
実施例3	1.0
比較例1	0.8
比較例2	0.8
比較例3	0.7

40

【0047】以上の表6から明らかなように、フッ素ガス処理を行わないフィルムを使用した比較例1～3の積層板に比べて、フッ素と酸素の混合ガスによる処理を行った後のフィルムを使用した実施例1～3の積層板は、金属と熱可塑性液晶ポリマーフィルムの接着力が向上している。

【0048】

50 【発明の効果】以上のように、本発明によれば、熱可塑

性液晶ポリマーフィルムと金属の積層体であって、両者の間の接着力が向上した積層体が提供される。本発明の*

* 積層体は、フレキシブルプリント配線基板などの電気・電子材料として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 竹林 仁

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
炭素株式会社内

(72)発明者 平岩 次郎

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
炭素株式会社内

(72)発明者 東城 哲朗

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
炭素株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AB01B AB16B AB33 AK01A

BA02 BA44 EC03 EC032

EH17 EH171 JA04A JA20A

JB16A JN30A YY00A

4F211 AD03 AD05 AD08 AD33 AG03

TA01 TC02 TD11 TH02 TH21

TN07 TQ04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.